

学校编码: 10384
级_____
学号: 0224020

分类号____密

UDC

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

激光灼蚀制备纳米硅的研究

A study on the Silicon nanocrystals
fabricated by pulsed-laser deposition

谢 可

指导教师姓名: 陈松岩 教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2005 年 5 月

论文答辩时间: 2005 年 6 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: ____

评 阅 人: ____

2005 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的科研成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	1
Abstract.....	3
前言.....	5
第一章 纳米硅材料与 PLD 方法	
1. 硅材料.....	8
2. 纳米硅的发光模型.....	12
3. 纳米硅制备方法.....	16
4. PLD 制备纳米硅.....	20
§ 3. 1 PLD 实验原理.....	20
§ 3. 2 PLD 的最新进展.....	24
§ 3. 3 PLD 在制备纳米硅材料中的应用.....	25
第二章 纳米硅的制备及其表面表征	
1. 实验方案的设计.....	32
2. 实验设备.....	34
3. 实验样品.....	35
4. 样品表面形貌分析.....	35
5. 本章小结.....	44
第三章 样品的拉曼谱	
1. 纳米硅 Raman 谱的基本原理	46
2. 实验设备.....	47
3. 实验样品.....	48
4. 样品的 Raman 分析.....	49
§ 4. 1 纳米硅微结构分析.....	51

§ 4. 2 样品不同位置的 Raman 测试·····	54
5. 实验环境对样品 Raman 谱的影响·····	48
§ 5. 1 不同强度激光灼蚀下样品的 Raman 谱·····	56
§ 5. 2 不同气体流量下样品的 Raman 谱 ·····	58
§ 5. 3 不同保护气体下样品的 Raman 谱·····	59
§ 5. 4 不同激光作用时间下样品的 Raman 谱·····	61
6. 本章小结·····	52

第四章 样品 PL 特性分析

1. PL 测试原理·····	64
2. 实验设备·····	65
3. 实验样品·····	65
4. 样品的光致发光谱研究·····	65
§ 4. 1 激光强度 P1 下制备样品的光致发光谱分析·····	65
§ 4. 2 激光强度 P2 下制备的样品的光致发光谱分析·····	73
5. 本章小结·····	82

第五章 小结·····	83
--------------------	-----------

Contents

Abstract.....	1
Perface.....	5
Chapter 1 Silicon Nanocrystals and Pulsed laser deposition	
1. Silicon	8
2. Model of nanocrystal silicon luminescence.....	12
3. Method of silicon nanocrystal fabrication.....	16
4. Pulsed laser deposition.....	20
Chapter 2 Fabrication of silicon nanocrystal and SEM test	
1. Project for experiment.....	32
2. Equipment of experiment	34
3. Examples.....	35
4. Analysis of surface about example	35
5. Conclusion	44
Chapter 3 Raman scattering of samples	
1. Theory of raman about silicon nanocrystals	46
2. Equipment of experiment.....	47
3. Examples	48
4. Raman spectroscopy of examples	49
§ 4. 1Analysis of raman about examples	51

§ 4. 2Raman of examples on different locations.....	54
5. influence of different system parameter on raman.....	48
§ 5. 1Raman on different intensity of the laser.....	56
§ 5. 2Raman on different type of the gas	58
§ 5. 3Raman on different velocity of the gas flow...	59
§ 5. 4Raman on different ablation time.....	61
6. conclusion.....	52

Chapter 4 Study for Photoluminescence of examples

1. Theory of PL.....	64
2. Equipment of experiment.....	65
3. Examples.....	65
4. Photoluminescence spectra test and analysis.....	65
§ 4. 1PL spectra ablated by P1 laser.....	65
§ 4. 2PL spectra ablated by P2 laser.....	73
5. Conclusion.....	82

Chapter 5 Summarize.....	83
---------------------------------	-----------

摘 要

硅基高效发光是硅基光子学突破的关键课题，对实现硅基微电子学的发展有重要意义。其中，纳米硅由于其量子限制的影响，表现出与体硅材料不同的结构和光学性质，因此，成为实现硅基材料发光研究的一个热点。

本文在总结别人工作的基础上，自行设计了一套激光灼蚀沉积（PLD）系统，其具备了以下的特点：1、通过引入流动气体，简化了原有的 PLD 系统，并使其具有了一定的粒子尺寸筛选功能；2、采用单片沉积的方法，有助于探讨 PLD 的机理。利用这套系统，我们成功的制备了尺寸在几个纳米的硅微粒。通过对样品扫描电镜（SEM）、能量色散谱仪（EDS）、Raman 光谱以及光致发光（PL）的测试分析，我们发现：

- 一、样品的表面形貌复杂，大致可分为灼烧区，主沉积区及副沉积区，且每个沉积区的元素组成有一定的差异。结合 Raman 谱的观察，可以确认样品中已经出现了明显的纳米硅。
- 二、生成纳米硅受到 PLD 系统参数，即激光灼蚀功率、激光灼蚀时间、流动气体种类以及气体流速的影响，其中，激光功率对硅表面形貌有最直接的影响，并决定了生成粒子的大小，而流动气体的种类则影响着沉积粒子的分布及其大小。大的气体流速可以防止生成的纳米硅在开放系统中被氧化，而激光灼蚀时间对样品表面形貌的作用则表现的不是很明显。

三、按照制备样品激光功率的不同，所观察到的光致发光可以分为两种不同的情况：1、在较低激光灼蚀功率下制备的样品，其 PL 的位置在 1.60-1.80eV 之间，通过分析，我们推断其来源于纳米硅的量子约束效应；2、高激光灼蚀功率下制备的样品存在多孔区，其 PL 强度远远大于其它样品，我们认为这是由于纳米硅的增益现象所引起的。

本论文的创新处在于：（一）简化了激光灼蚀系统，并通过引入流动气体成功制备了纳米尺寸的硅粒子；（二）在高激光灼蚀功率下观察到制备样品表面具有多孔形貌，并在其光致发光的测量中观察到 PL 谱随着激发功率的变化出现非线性增加，我们利用纳米硅的增益模型对其进行了合理的解释。

关键词：纳米硅(nc-Si)；光致发光(PL)；激光灼蚀沉积(PLD)

Abstract

The realization of luminescence is important for the development of Si-based photonics. In all of the correlative research, silicon nanocrystals (nc-Si) has become very important, because it shows novel optoelectronic property and special structure due to quantum effect. In this paper we designed pulsed laser deposition (PLD) system, which had two distinct traits: 1、PLD system have been designed to be simpler because the flowing gas, and had the ability to filter the particle size; 2、During the experiment, the system use one silicon wafer. A series of samples was fabricated and investigated by SEM, EDS, Raman spectroscopy and photoluminescence (PL) spectroscopy. The main conclusion of this paper as follows:

(1) The surface of different samples were studied by SEM and EDS. On the samples, the surface was complex and mainly divided into three regions, including the region of laser ablation, the region of primary deposition and the region of secondary deposition. The research of SEM and Raman spectra all showed the appearance of nc-Si.

(2) A series of samples have been fabricated with different system parameter including power of the laser, type of the gas, velocity of the gas flow and time for the laser ablation. Raman spectroscopy has been used to analyze the fabricated nc-Si on surface of the samples. The results

show that the power of the laser directly affects the surface and the size of nc-Si. The type of the gas affects distribution of the crystals size. In addition, the higher velocity of gas flow protect the nc-Si from oxidation and the time for laser ablation has little effect for samples.

(3) The PL properties of samples were measured and been classified into two styles according to the different of the power of the ablation laser . I . PL between 1.6eV and 1.90eV has been observed in different region. After being investigated, the origin of the PL was deduced to be due to quantum effect. II. At the porous region fabricated by intensive laser could been observed strong PL that is much higher than the other samples. We adopted the model of the gain of nc-Si to explain the observed phenomena.

The main innovation of this paper is as follows:

- (1) It has been successful to simplify the PLD system , and fabricate nc-Si by using flowing gas as atmosphere.
- (2) We observed the porous region ablated by intensive laser and measured the strong PL and the non-linear increase of PL. We use the model of the gain of nc-Si to succeed to explain the phenomena observed in the porous region.

Keyword: Silicon nanocrystals (nc-Si); Photoluminescence (PL) ; Pulsed laser deposition (PLD).

前 言

现代半导体工业中,硅是一种应用最为广泛,技术最为成熟的半导体材料,但是,由于硅是间接带隙的半导体,发光效率低,因此,其始终没有被直接用于制造发光器件,而是将它与其它直接带隙结构的半导体器件如 InP, GaAs 等进行光电集成,这就不可避免的面临这些化合物半导体同 Si 的晶格失配和工艺兼容性问题,从而影响集成材料的性能。自从 1991 年,Canham L.T.首次报道^[1]在阳极氧化的多孔硅中获得量子效率达 10%的可见光发射,它预示了通过能带工程和掺杂工程的综合设计来实现微电子芯片高速光互连需要的 Si 基高效率发光器件的可能,因此,在过去的十几年里,以全 Si 光电子集成为目标的 Si 基纳米发光材料的研究成为一个研究热点,并取得了长足的进展^[2]。随着实验与理论研究的不断深入,人们已经意识到实现这一目标的关键是能够制备出性能稳定可靠并适合于集成的 Si 基光源^[3],而解决这一问题的前提是要制备出具有高效率发光的 Si 基微结构材料,既必须突破 Si 材料的间接带隙性质。

到目前为止,人们主要提出了以下几种可供选择的方案:

1. 能带工程。人们通过能带改性设计具有直接带隙性质的 Si 基低维材料,以避免载流子复合时必须借助声子参与的发光过程,使得发光效率得到大幅度提高^[4-7]。
2. 量子效应。当体 Si 转变成纳米 Si 的时候,晶体中平移对称性被改变,从而导致带隙的宽化与量子能级的出现,原有的动量守恒定律要求的禁戒跃迁将放松约束,无声子参与的直接跃迁

几率大大增加,从而使得 Si 材料的发光特性被改善。理论上已经证明,当 Si 晶粒减小到 3nm 以下的时候,会产生显著的量子限制效应。

3. 材料掺杂。通过在 Si 中掺入高浓度稀土离子,形成局域化的杂质发光中心,避开带间复合动量守恒条件的制约。

在这些的方案中,由于纳米硅可能实现准直接或直接的能带结构,因此,通过利用纳米尺寸纳米硅实现硅基材料发光一直是人们探索的一个重要方向。本文的重点在于通过对纳米硅的原理和制备方法进行初步的总结,并利用自行设计的激光灼蚀沉积系统,制备纳米硅微粒,并探讨其性质。

论文在第一章对体硅,纳米硅材料的性质进行说明,归纳了现有的纳米硅发光模型,利用最近几年在纳米硅制备上的一些新进展对纳米硅制备方法进行了总结,并着重介绍了激光灼蚀沉积(PLD)的原理及其在制备纳米硅方面的应用和进展。

第二章阐述了整个实验的思路以及最终设计方案,并通过扫描电镜(SEM)对制备样品的表面形态进行了分析。

第三章重点是利用 Raman 光谱探讨制备纳米硅的微结构,并在利用 Raman 谱的变化,讨论了在不同的制备条件对制备出纳米硅的影响。

第四章通过对不同样品 PL 的研究,讨论了样品的发光机理,并对不同激发功率以及激光连续激发下得到的样品 PL 谱进行了分析,并着重探索了在制备样品多孔区观察到的强光致发光的来源。

参考文献:

1. Cullis A G, Canham L T. Visible light emission due to quantumsize effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, 353(1991), 335-338.

2. Peng Yingcai, Zhao Xinwei, Fu Guangsheng. Progress of Si-based nanocrystalline luminescent materials[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(15):1233-1242.
3. Masini G, Colace L, et al. Si based optoelectronics for communications[J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2002, B89:2-9; Canham L, Aston R. Will a chip every day keep the docor away? [J]. *Physics World*, 2001, 27-31.
4. Tsu R. Silicon nanocrystals. *Sciences*, 262:1(1993),19-20; Zhang Q, Filiso A, Lofgren C, Tsu R. Ultra-stable visible electroluminescence from crystalline-Si/O supperlattice. *Physica(E)*8(2000), 365-368.
5. 黄美纯. 半导体量子结构和 Si 基光电子材料设计的新进展. 厦门大学学报(自然科学版), 2001, 40 (2): 242-250.
6. Friedman L, Sun G, Soref R A. SiGe/Si Thz laser based on transitions between inverted mass light-hole and heavy-hole subbands. *Appl. Phys. Lettt.*, 2001, 78(4): 401-403.
7. Huang Meichuan, Zhang Jianli, Li Huiping, et al. Explorations on Si-based light emitting materials[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2002, 23(5):419-424.

第一章 纳米硅材料与 PLD 方法

本章介绍了纳米硅的特性以及各种发光模型,总结了近年来在纳米硅制备上的一些进展,并着重介绍了激光灼蚀沉积制备技术的原理以及在制备纳米硅方面的应用。

一、纳米硅材料

1. 1 体硅材料

体硅材料是立方对称结构的共价键晶体, K空间的能带为典型的间接带结构,导带的极小值与价带的极大值分别位于K空间的不同位置(X 点和 Γ 点),带隙宽度为1.12eV(图1.1)。体硅的能带特性决定了Si实现发光跃迁,需要声子的参与,其跃迁几率很小。

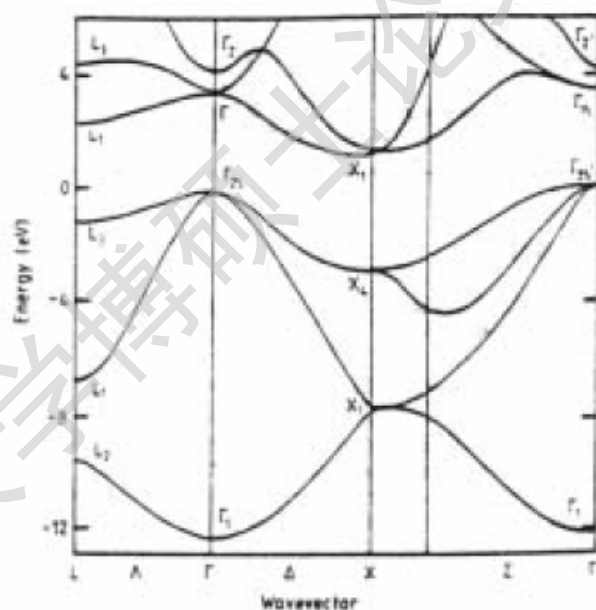


图1.1 体硅的能带图

Fig 1.1 Band structure of bulk Si

1. 2 纳米硅材料

当纳米材料的尺寸是足以和电子的 De Broglie 波长相比拟,

或说可以和 Born 半径相比拟时, 就会产生量子效应, 对于量子点结构而言, 在该量子体系中, 由于电子在 X, Y, Z 三个方向上的运动都是量子化的, 可以用 k, l 和 n 三个量子数来表征。在这样一个模型中, 电子波函数满足 Schrodinger 方程:

$$\left[-\frac{\eta}{2m_e} \nabla^2 + V(x) + V(y) + V(z) \right] \psi = E\psi$$

相应的电子波函数为 $\psi(x, y, z) = \psi(y)\psi(z)\psi(x)$, 三个方向的 Schrodinger 方程分别为:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\eta}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) &= E_x \psi(x) \\ \left[-\frac{\eta}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(y) \right] \psi(y) &= E_y \psi(y) \\ \left[-\frac{\eta}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right] \psi(z) &= E_z \psi(z) \end{aligned}$$

当我们取无限深方形势井近似, 则电子在三个方向上的能量本征值分别为:

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{\eta^2 \pi^2}{2m_e L_x^2} k^2, & E_y &= \frac{\eta^2 \pi^2}{2m_e L_y^2} l^2, \\ E_z &= \frac{\eta^2 \pi^2}{2m_e L_z^2} n^2 \end{aligned}$$

因此, 这个体系中电子的总能量为:

$$E = E_x + E_y + E_z = \left(\frac{k\pi}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{l\pi}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n\pi}{L_z} \right)^2$$

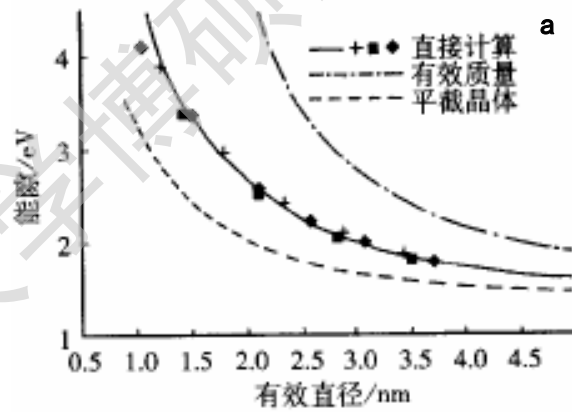
上式中, $E_x(k), E_y(l), E_z(n)$ 为电子在 X, Y, Z 三个维度上的量

子化能级，我们可以看出，随量子点尺寸的减小，体系的能量会进一步增加，既能量的量子化效应也越明显。在球形量子点模型近似下，电子的本征能量为：

$$E_{nl} = \frac{\eta^2}{2m^*} \left(\frac{\rho_{nl}}{R} \right)^2 \quad (1)$$

其中， ρ_{nl} 为球贝塞函数的零点，R为量子点的半径。从式（1）中可以看出，电子和空穴的能量基本按 $1/R^2$ 增大。

通过上面的分析，可以得出，当Si晶粒尺寸减小到纳米尺寸时，其电子和空穴的运动将受到量子限制的约束，其动能增加，电子结构也从体材料的连续能带变成类似于准分子的分裂能级，与此同时，由于周期性晶体中平移对称性的丧失，使得间接能隙对于发光的选择定则不再适用，其禁带宽度将会明显增加。尤其是当晶粒尺寸小于3nm时，禁带宽度 E_g 与 d^{-2} 近似呈线性依赖关系^[1]（图1.2）。



(a) 带隙能量与晶粒有效直径的关系

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库